

Softening component, free from nitrogen, for washing compsn. - comprises alkoxyated natural fat or oil, opt. mixed with free fatty acids or glyceride(s)

Patent Number : EP-569847

International patents classification : C11D-003/00 D06M-013/207 D06M-013/224 C11D-001/74 C11D-001/835 C11D-010/04 D06M-013/10 D06M-013/46

• Abstract :

EP-569847 A Active component contains alkoxyated natural fats and oils, and their mixts. with free fatty acids, and mono- and/or di-glycerides. One or more alkoxyating agents are pref. used, together or in sequence, and mixts. of different natural fats or oils or mixts. with free fatty acids and glycerides are prepd. before alkoxylation. The compsns. contains 1-100% (20-80%) of the alkoxyated fats or oils or the mixts. The nitrogenous component is a N,N-distearyl-N,N-dimethylammonium salt, a quat. or protonised imidazoline, a quat. fatty acid ester of triethanolamine and/or a 2,3-dihydroxypropyl-1-trimethylammonium salt deriv., in amt. of 0-99% (20-80%). Anionic surfactants, nonionic surfactants, cationic surfactants solvents, ampholytes, betaines, and/or metal salts are used as dispersants, emulsifiers and/or solubilisers, esp. alkylpolyglycosides, alkoxyated natural fats and foils, or their mixts. with free fatty acids, and mono- and/or di-glycerides. The ratio of dispersant, emulsifier and/or solubiliser, total compsn. is 0-10:1. USE/ADVANTAGE - The alkoxyated fats and oils, or the mixts., are used alone or in admixture with nitrogenous cationic softening washing components and opt. with dispersants, emulsifiers and/or solubilisers (claimed). Washing compsns. have high softening activity, and antistatic and rewetting properties. (Dwg. 0/0)

• Publication data :

Patent Family : EP-569847 A1 19931118 DW1993-46 C11D-003/00 Ger 14p * AP: 1993EP-0107323 19930506 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE
DE4215689 A1 19931118 DW1993-47 D06M-013/224 14p AP: 1992DE-4215689 19920514

CA2096077 A 19931115 DW1994-06 D06M-013/207

AP: 1993CA-2096077 19930512

JP06010263 A 19940118 DW1994-08 D06M-013/224 11p AP:

1993JP-0111837 19930513

Priority n° : 1992DE-4215689 19920514

Covered countries : 14

Publications count : 4

Cited patents : EP-112719; EP-31310; EP-94655; FR-912981; US2695909

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (CHEM) HUELS AG

Inventor(s) : BROCK M; HARDT P; KLIMMEK H; STOCKHAUSEN D

• Accession codes :

Accession N° : 1993-361108 [46]

Sec. Acc. n° CPI : C1993-160045

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-A06 D11-B15
E07-D09 E10-A22D E10-A22E E10-B02B
E10-C04L E10-E04G E10-E04K E10-G02G
Derwent Classes : D25 E19

• Update codes :

Basic update code : 1993-46
Equiv. update code : 1993-47; 1994-06;
1994-08

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 569 847 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93107323.3

(51) Int. Cl.⁵: **C11D 3/00, C11D 1/74,
C11D 1/835, C11D 10/04**

(22) Anmeldetag: 06.05.93

(30) Priorität: 14.05.92 DE 4215689

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.11.93 Patentblatt 93/46

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**
D-45764 Marl(DE)

(72) Erfinder: **Brock, Michael, Dr.**
Ahornstrasse 18
W-4235 Schermbeck(DE)
Erfinder: **Hardt, Peter, Dr.**
Hauptstrasse 32
W-4019 Monheim 2(DE)
Erfinder: **Klommek, Helmut, Dr.**
Moerser Strasse 369
W-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: **Stockhausen, Dolf, Dr.**
Hüttenallee 145
W-4150 Krefeld(DE)

(54) **Stickstofffreie Wirkstoffkomponente in Wäscheweichspülerformulierungen.**

(57) Die Erfindung betrifft stickstofffreie Wirkstoffkomponenten in Wäscheweichspülerformulierungen und deren Verwendung.

Die bisher verwendeten stickstoffhaltigen kationenaktiven Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten haben oft ein ungünstiges aquatoxisches Verhalten und sind wegen der Möglichkeit der Nitrosaminbildung unerwünscht. Es wird deshalb eine neue stickstofffreie Wäscheweichspülerwirkstoffkomponente vorgeschlagen. Sie besteht aus alkoxylierten natürlichen Fetten oder Ölen und kann allein oder in Kombination mit üblichen kationenaktiven stickstoffhaltigen Wirkstoffkomponenten mit und ohne Zusatz von Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittlern eingesetzt werden. Dabei wird zum Teil eine synergistische Wirkungssteigerung erzielt. Es kann so eine stickstofffreie oder stickstoffarme Wäscheweichspülerformulierung mit hohem Weichmachungspotential, d. h. guten antistatischen und wiederbenetzenden Eigenschaften hergestellt werden.

EP 0 569 847 A1

Die Erfindung betrifft alkoxylierte natürliche Öle und Fette als stickstofffreie Wirkstoffkomponente in Wäscheweichspülerformulierungen und ihre Verwendung dafür. Die alkoxylierten natürlichen Öle und Fette können sowohl allein als auch in Abmischung mit üblichen stickstoffhaltigen kationenaktiven Wirkstoffkomponenten mit und ohne Zusatz von Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittlern eingesetzt werden.

Es ist bekannt, stickstoffhaltige kationenaktive Verbindungen als alleinige Wirkstoffkomponenten in Wäscheweichspülerformulierungen einzusetzen. Der über viele Jahre in Wäscheweichspülern eingesetzte Wirkstoff N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid (DSDMAC) wird aber wegen seines ungünstigen aquatoxischen Verhaltens mehr und mehr durch Ersatzstoffe, wie z.B. Imidazolin-Derivate (s. u.a. US-PS 4 762 685, EP-A 0 199 383), quaternierte Fettsäureester des Triethanolamins (sog. Esterquats, s. u.a. US-PS 4 830 771) oder 2,3-Dihydroxypropyl-1-trimethyl-ammoniumsalz-Derivate (DE-OS 27 28 841) ersetzt.

Mittel- und langfristig ist damit zu rechnen, daß stickstoffhaltige Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten u.a. wegen der Möglichkeit der Nitrosaminbildung durch weitgehend stickstofffreie Alternativen zum Teil bzw. vollständig ersetzt werden müssen. Diese Alternativen sollten durch ein hohes Weichmachungspotential, antistatische und wiederbenetzende Eigenschaften, sowie ein vorteilhaftes ökotoxikologisches Verhalten gekennzeichnet sein. So beschreibt DE-OS 34 16 669 die Verwendung von kristallinen Schichtsilikaten bzw. deren Alkalisalzen als weichmachende Wirkstoffe in Waschmitteln. Ähnliches ist in DE-OS 23 34 899 und DE-OS 33 12 774 beschrieben, die den Einsatz von Saponiten, Hectoriten und Montmorilloniten als weichmachende Wirkstoffe in Waschmitteln beanspruchen. Die weichmachende Wirkung dieser Stoffe beruht offensichtlich auf deren Funktion als Kationenaustauscher und somit als Wasserenthärter. In weichem Wasser sind diese Stoffe also wirkungslos.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, stickstofffreie Wirkstoffkomponenten zu finden, die als Alternative zur alleinigen Verwendung von stickstoffhaltigen Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten oder in Kombination mit diesen gegebenenfalls nach entsprechender Emulgierung bzw. Dispergierung und/oder Zusatz von Lösevermittlern eingesetzt werden können. Sie sollen nicht nur mit diesen mischbar und verträglich sein, sondern möglichst auch synergistisch wirken, oder aber auch alleine weichmachende Eigenschaften aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Verwendung von alkoxylierten natürlichen Ölen und Fetten als stickstofffreie Wirkstoffkomponente gelöst. Zu den erfindungsgemäß als Ausgangsmaterial verwendbaren Ölen und Fetten gehören grundsätzlich alle Triglyceride und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden. Die Alkoxylierung kann gemäß DE-OS 36 17 657 und DE-OS 38 26 179 erfolgen.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine stickstofffreie Wirkstoffkomponente für Wäscheweichspülerformulierungen bestehend aus alkoxylierten natürlichen Fetten, Ölen und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von alkoxylierten natürlichen Fetten, Ölen und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden allein als stickstofffreie Wäscheweichspülerwirkstoffkomponente oder in Abmischungen mit stickstoffhaltigen kationenaktiven Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten und gegebenenfalls Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittlern.

Der Anteil der alkoxylierten natürlichen Fette, Öle und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden als Wäscheweichspülerwirkstoffkomponente beträgt 1 bis 100 %, bevorzugt 20 bis 80 %, der gesamten Wäscheweichspülerwirkstoffmenge.

Es können auch Mischungen verschiedener alkoxylierter natürlicher Fette, Öle und deren Mischungen mit freien Fettsäuren und/oder Mono- und/oder Diglyceriden eingesetzt werden.

Weiterhin kann die Mischung verschiedener natürlicher Fette, Öle und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden auch vor der Alkoxylierung erfolgen.

Beispielhaft werden für die Alkoxylierung die folgenden einsetzbaren Epoxide genannt: Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, 2-Methyl-2-butenoxid, 3,3-Dimethyl-1-butenoxid, C₆-C₂₄-Epoxide, Styroloxid, 1,2-Epoxybutadien, 1,2-Epoxy cyclohexen, sowie Glycidester und -ether. Verwendet man mehr als ein Epoxid, so können diese entweder nacheinander oder gleichzeitig mit den Fettstoffen umgesetzt werden.

Der Anteil der kationenaktiven stickstoffhaltigen Wäscheweichspülerwirkstoffe und deren Mischungen untereinander als Wäscheweichspülerwirkstoffkomponente beträgt 0 bis 99 %, bevorzugt 20 bis 80 %, bezogen auf die gesamte Wäscheweichspülerwirkstoffmenge.

Beispielhaft werden als kationenaktive stickstoffhaltige Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten genannt: N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumsalze, Imidazolin-Derivate (quaterniert oder protoniert), quaternierte Fettsäureester des Triethanolamins und 2,3-Dihydroxypropyl-1-trimethylammonium-salz-Derivate. Sowohl die alkoxylierten natürlichen Öle und Fette allein als auch ihre Mischungen mit den kationenaktiven

stickstoffhaltigen Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten können zur weiteren Wirkungssteigerung gegebenenfalls mit Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittlern eingesetzt werden.

Das Verhältnis von Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittlern bzw. Mischungen derselben zu den genannten Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten beträgt 0 bis 10 : 1.

- 5 Außer den Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten und gegebenenfalls Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittlern bzw. Mischungen derselben können weitere Additive wie z.B. Duftstoffe, Farbstoffe, Viskositätsregler und Wasser zugesetzt werden.

- 10 Wie gefunden wurde, bewirken schon 0,3 bis 0,4 g der alkoxylierten Öle und Fette pro Liter eingesetzter Spülflotte eine signifikante Weichmachung im Vergleich zu nicht weichspülbehandelten Frotteehandtüchern. Werden die empfohlenen Zugabemengen für Weichspüler eingehalten und auf die bei einem Waschmaschinenspülgang benötigte Menge Wasser umgerechnet, so ergibt sich bei Kenntnis des Aktivgehaltes des Weichspülers eben eine Menge von ca. 0,3 g Aktivsubstanz pro Liter Spülflotte.

- 15 Werden marktgängige stickstoffhaltige Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten bzw. Weichspülerformulierungen mit den alkoxylierten Ölen und Fetten gemischt, so zeigt sich, daß zum Teil bis zu einem Mischverhältnis von 4 : 1 bei einer gleichbleibenden Gesamtkonzentration von 0,35 g/l die weichmachende Wirkung im Vergleich zu den reinen stickstoffhaltigen Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten bzw. Weichspülerformulierungen gleichbleibt oder sich sogar verbessert. Diese Mischungen haben den Vorteil, bei gleichem Leistungsprofil einen wesentlich geringeren Stickstoffgehalt zu besitzen. Noch geringere Anteile von den marktgängigen Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten bzw. Weichspülerformulierungen können eingesetzt werden, wenn übliche Emulgatoren, Dispergatoren und/oder Lösevermittler zugesetzt werden. Der zur Erhaltung des Weichmachungseffektes nötige Anteil an den marktgängigen stickstoffhaltigen Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten bzw. Wäscheweichspülerformulierungen kann so bis auf 0 % gesenkt werden.

- 20 Übliche Emulgatoren, Dispergatoren und Lösevermittler wie sie erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind z. B. solche, die in "Encyclopedia of Emulsion Technology" Vol. 1 - 3, 1983, New York erwähnt sind sowie all deren Mischungen. Beispielfhaft seien genannt:

(1) aus der Gruppe der anionischen Tenside:

Sulfate, Sulfonate, alkoxylierte Sulfate, alkoxylierte Sulfonate, Carboxylate, alkoxylierte Carboxylate, Phosphate und alkoxylierte Phosphate.

- 30 (2) aus der Gruppe der nichtionischen Tenside:

Fettalkoholalkoxylate, Arylalkoxylate, alkoxylierte Öle und Fette, Amine, Amide, alkoxylierte Amine, alkoxylierte Amide und Aminoxide.

(3) aus der Gruppe der kationischen Tenside:

- 35 Cetylpyridiniumchlorid und -bromid und die bereits genannten stickstoffhaltigen Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten.

(4) aus der Gruppe der Lösevermittler:

Isopropanol, Ethanol, Ethylenglykole, Propylenglykole, Butylglykole.

(5) Ampholyte und Betaine

(6) Metallseifen

- 40 sowie zusätzlich Alkylpolyglycoside und die alkoxylierten Öle und Fette selbst.

Beschreibung der Testmethode der weichmachenden Wirkung (Dreiecksprüfung)

- 45 Die weichmachende Wirkung der alkoxylierten Fette, Öle oder deren Gemische mit freien Fettsäuren und/oder Mono- und/oder Diglyceriden bzw. deren Abmischungen mit marktgängigen Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten wurde wie folgt bestimmt: Eine Charge von 72 Stück Frotteehandtüchern (44 cm · 30 cm, ca. 60 g, von der WFK-Testgewebe GmbH) wurden, auch wenn nicht alle 72 Tücher gebraucht wurden (aus Gründen gleichmäßiger Abnutzung), einmal mit 100 g eines handelsüblichen Vollwaschmittels (PERSIL, Henkel) maschinell bei 95 °C gewaschen, gespült und geschleudert. Anschließend folgte ein

- 50 Waschgang bei 95 °C ohne Waschmittel einschließlich Spülgang und kurzes Anschleudern, so daß saubere, feuchte, etwa das 2,5fache ihres Trockengewichtes an Wasser enthaltene Tücher für manuelles Weichspülen entnommen werden konnten.
- Für einen Versuchsplan analog Tabelle A wurden jeweils 9 Tücher in 9 Spülflotten mit dem Standard (= S) und 9 Tücher in 9 Spülflotten mit der Testsubstanz (= T) weichgespült. Dazu wurden in
- 55 Plastikschrüßeln jeweils 2 Liter Leitungswasser und 0,00 bzw. 0,35 g/l Standard (Aktivsubstanz gerechnet) bzw. eine frei zu wählende Menge der Testsubstanz vordispersiert und die feuchten Tücher 10 min. darin belassen. Nach 5 min. wurden die Tücher einmal gewendet. Die weichgespülten Tücher wurden einzeln jeweils 30 sek. geschleudert und auf dem Wäscheständer in ruhender Luft getrocknet.

Tabelle A

| Versuchsplan für die sensorische Weichgriffprüfung mit 6 Prüfern. | |
|---|---|
| Prüfer | Tücherkombination mit verschlüsselter Kennzeichnung |
| 1 | SST |
| 2 | SST |
| 3 | SST |
| 4 | STT |
| 5 | STT |
| 6 | STT |
| S = Vergleichssubstanz (Standard); T = Erfindung (Testsubstanz) | |

Den Prüfpersonen wurden jeweils 3 Tücher in verschlüsselter Form nach dem Versuchsplan gemäß Tabelle A (sog. Dreieckstest) vorgelegt. Die Aufgabe für den Prüfer bestand darin, das abweichend behandelte Tuch nach sensorischer Begutachtung herauszufinden.

War dies möglich, vermerkte der Prüfer, ob sich das abweichende Tuch weicher oder härter anfühlte. Fanden mindestens 5 der 6 Prüfer das abweichend behandelte Tuch (T bei den Prüfern 1 bis 3, S bei den Prüfern 4 bis 6) heraus, besteht nach DIN 10 951 mit einer Wahrscheinlichkeit von größer 95 % zwischen der Testsubstanz und dem Standard ein signifikanter Unterschied. Das Ergebnis wird mit Hilfe von 3 Zahlen ausgedrückt: Die 1. Zahl gibt die Anzahl der Prüfer an, die die mit dem Standard behandelten Tücher als weicher empfanden bzw. die mit der Testsubstanz als härter. Die 2. Zahl gibt die Anzahl der Prüfer an, die die mit dem Standard behandelten Tücher als härter empfanden bzw. die mit der Testsubstanz als weicher. Die 3. Zahl gibt schließlich die Anzahl der Prüfer an, die aufgrund der geringen sensorischen Unterschiede der mit der Testsubstanz bzw. dem Standard behandelten Tücher das abweichend behandelte Tuch nicht bestimmen konnte bzw. nicht die richtige Antwort gab.

Beispiel 1:

Mit 0,2 - 0,5 g des Produktes aus der Umsetzung von **Hautfett mit 10 Gew.-% Ethylenoxid und 10 Gew.-% Propylenoxid** pro Liter Spülflotte behandelte Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nicht mit einem Weichspüler behandelt waren. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

| Konzentration [g/l] | Dreiecksprüfung | Proben-Nr. |
|---------------------|-----------------|------------|
| 0,2 | 1 : 0 : 5 | 1 |
| 0,3 | 0 : 4 : 2 | 2 |
| 0,4 | 0 : 5 : 1 | 3 |
| 0,5 | 0 : 5 : 1 | 4 |

Ab einer Konzentration von 0,4 g der Testsubstanz pro Liter Spülflotte ist somit ein signifikanter Unterschied in der Weichheit zugunsten der mit der Testsubstanz behandelten Tücher im Vergleich zu unbehandelten Tüchern festzustellen.

Beispiel 2:

Mit 0,2 - 0,5 g des Produktes aus der Umsetzung von **Hautfett mit 15 Gew.-% Propylenoxid** pro Liter Spülflotte behandelte Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nicht mit einem Weichspüler behandelt waren. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

| Konzentration [g/l] | Dreiecksprüfung | Proben-Nr. |
|---------------------|-----------------|------------|
| 0,2 | 1 : 3 : 2 | 5 |
| 0,3 | 0 : 3 : 3 | 6 |
| 0,4 | 0 : 5 : 1 | 7 |
| 0,5 | 0 : 6 : 0 | 8 |

Ab einer Konzentration von 0,4 g der Testsubstanz pro Liter Spülflotte ist somit ein signifikanter Unterschied in der Weichheit zugunsten der mit der Testsubstanz behandelten Tücher im Vergleich zu unbehandelten Tüchern festzustellen.

Beispiel 3:

Mit 0,2 - 0,5 g des Produktes aus der Umsetzung von **Palmöl mit 15 Gew.-% Propylenoxid** pro Liter Spülflotte behandelte Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nicht mit einem Weichspüler behandelt waren. Das Ergebnis ist in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

| Konzentration [g/l] | Dreiecksprüfung | Proben-Nr. |
|---------------------|-----------------|------------|
| 0,2 | 1 : 0 : 5 | 9 |
| 0,3 | 0 : 5 : 1 | 10 |
| 0,4 | 0 : 6 : 0 | 11 |
| 0,5 | 0 : 6 : 0 | 12 |

Ab einer Konzentration von 0,3 g/l der Testsubstanz ist somit ein signifikanter Unterschied in der Weichheit zugunsten der mit der Testsubstanz behandelten Tücher im Vergleich zu unbehandelten Tüchern festzustellen.

Beispiel 4:

Mit Abmischungen des Produktes aus der Umsetzung von **Lardöl mit 15 Gew.-% Propylenoxid mit einem marktgängigen quaternierten Fettsäureester des Triethanolamins (Esterquat, STEPANTEX VR 85, Stepan)** unterschiedlicher Zusammensetzung (konstante Gesamtkonzentration: 0,35 g pro Liter Spülflotte) behandelte Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nur mit dem marktgängigen Esterquat behandelt wurden (konstante Konzentration: ebenfalls 0,35 g pro Liter Spülflotte). Das Ergebnis ist in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

| Mischungsverhältnis (Gew.-%) | | Dreiecksprüfung | Proben-Nr. |
|------------------------------|-----------|-----------------|------------|
| Testsubstanz | Esterquat | | |
| 0 | 100 | 0 : 0 : 6 | 13 |
| 20 | 80 | 0 : 0 : 6 | 14 |
| 40 | 60 | 0 : 0 : 6 | 15 |
| 60 | 40 | 0 : 1 : 5 | 16 |
| 70 | 30 | 0 : 1 : 5 | 17 |

Es ist also möglich, ohne Einbuße des Weichgriffs die Menge des Esterquats auf 30 Gew. -% einzuschränken und die fehlende Menge mit der Testsubstanz zu ergänzen (s. Proben-Nr. 17).

Beispiel 5:

Abmischungen des Produktes aus der Umsetzung von Hautfett mit 15 Gew.-% Propylenoxid mit
eins marktgängigen Esterquat unterschiedlicher Zusammensetzung (konstante Gesamtkonzentration:
5 0,35 g pro Liter Spülflotte) behandelte Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nur mit dem
marktgängigen Esterquat behandelt wurden (konstante Konzentration: ebenfalls 0,35 g pro Liter Spülflotte).
Das Ergebnis ist in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

10

15

| Mischungsverhältnis (Gew.-%) | | Dreiecksprüfung | Proben-Nr. |
|------------------------------|-----------|-----------------|------------|
| Testsubstanz | Esterquat | | |
| 0 | 100 | 0 : 0 : 6 | 18 |
| 20 | 80 | 0 : 2 : 4 | 19 |
| 40 | 60 | 0 : 1 : 5 | 20 |
| 60 | 40 | 1 : 0 : 5 | 21 |
| 80 | 20 | 2 : 0 : 4 | 22 |

20

Das Ergebnis ist ähnlich dem aus Beispiel 4 (s. Proben-Nr. 21).

Beispiel 6:

25 Abmischungen des Produktes aus der Umsetzung von Hautfett mit 15 Gew.-% Propylenoxid mit
einem den Ditalgfettsäureester des 2,3-Dihydroxypropyl-1-trimethylammoniumchlorid enthalten-
den marktgängigen Weichspüler 1 (ROBIJN Weichspüler, Unilever) unterschiedlicher Zusammensetzung
(konstante Gesamtkonzentration: 0,35 g pro Liter Spülflotte) behandelte Tücher wurden im Vergleich mit
Tüchern geprüft, die nur mit 1 behandelt waren (konstante Konzentration: ebenfalls 0,35 g pro Liter
30 Spülflotte). Das Ergebnis ist in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

35

40

| Mischungsverhältnis (Gew.-%) | | Dreiecksprüfung | Proben-Nr. |
|------------------------------|-----|-----------------|------------|
| Testsubstanz | 1 | | |
| 0 | 100 | 0 : 0 : 6 | 23 |
| 20 | 80 | 1 : 0 : 5 | 24 |
| 40 | 60 | 0 : 5 : 1 | 25 |
| 60 | 40 | 0 : 5 : 1 | 26 |
| 80 | 20 | 0 : 0 : 6 | 27 |

45 Mit Hilfe der Testsubstanz ist es sogar möglich, die weichmachenden Eigenschaften signifikant zu
verbessern, wenn 1 40 bis 60 Gew.-% der Testsubstanz zugegeben werden (s. Proben-Nr. 25 und 26). Wird
eine Testsubstanz/1 - (4 : 1) Mischung eingesetzt, so sind die weichmachenden Eigenschaften gleich denen
des reinen 1 (s. Proben-Nr. 27).

Beispiel 7:

50

Abmischungen des Produktes aus der Umsetzung von Palmöl mit 15 Gew.-% Propylenoxid mit
einem den Ditalgfettsäureester des 2,3-Dihydroxypropyl-1-triäthylammoniumchlorid enthaltenden
marktgängigen Weichspüler 1 unterschiedlicher Zusammensetzung (konstante Gesamtkonzentration: 0,35
g pro Liter Spülflotte) behandelte Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nur mit 1 behandelt
waren (konstante Konzentration: ebenfalls 0,35 g pro Liter Spülflotte). Das Ergebnis ist in Tabelle 7
55 zusammengefaßt.

Tabelle 7

| 5 | Mischungsverhältnis (Gew.-%) | | Dreiecksprüfung | Proben-Nr. |
|----|------------------------------|-----|-----------------|------------|
| | Testsubstanz | 1 | | |
| | 0 | 100 | 0 : 0 : 6 | 28 |
| | 20 | 80 | 2 : 1 : 3 | 29 |
| | 40 | 60 | 1 : 0 : 5 | 30 |
| 10 | 60 | 40 | 1 : 1 : 4 | 31 |
| | 70 | 30 | 1 : 1 : 4 | 32 |

Das Ergebnis ist ähnlich dem aus Beispiel 4 (s. Proben-Nr. 32)

15 Beispiel 8:

Abmischungen des Produktes aus der Umsetzung von Hautfett mit 15 Gew.-% Propylenoxid mit 1-Methyl-2-alkyl-3-alkylamido-ethylimidazolium-metho-sulfat 2 (MARLOSOFT IQ 90, Hüls) unterschiedlicher Zusammensetzung (konstante Gesamtkonzentration: 0,35 g pro Liter Spülflotte) behandelte
 20 Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nur mit 2 behandelt waren (konstante Konzentration: 0,35 g pro Liter Spülflotte). Das Ergebnis ist in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8

| 25 | Mischungsverhältnis (Gew.-%) | | Dreiecksprüfung | Proben-Nr. |
|----|------------------------------|-----|-----------------|------------|
| | Testsubstanz | 2 | | |
| | 0 | 100 | 0 : 0 : 6 | 33 |
| | 20 | 80 | 0 : 1 : 5 | 34 |
| 30 | 40 | 60 | 0 : 4 : 2 | 35 |
| | 60 | 40 | 0 : 2 : 4 | 36 |
| | 80 | 20 | 1 : 1 : 4 | 37 |

35 Die Testsubstanz läßt sich in allen untersuchten Mischungen mit 2 abmischen, wobei der Weichgriff der behandelten Tücher nicht verschlechtert, zum Teil sogar verbessert wird (s. Proben- Nr. 34 - 36).

Beispiel 9:

40 Abmischungen des Produktes aus der Umsetzung von Hautfett mit 15 Gew.-% Propylenoxid mit einem das protonierte 2-Alkyl-3-oxoacylalkyl-ethylimidazoln-Salz der Essig- bzw. Milchsäure enthaltenden marktgängigen Weichspüler 3 (LENOR, Procter & Gamble) unterschiedlicher Zusammensetzung (konstante Gesamtkonzentration: 0,35 g pro Liter Spülflotte) behandelte Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nur mit 3 behandelt waren (konstante Konzentration: ebenfalls 0,35 g pro Liter
 45 Spülflotte). Das Ergebnis ist in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9

| 50 | Mischungsverhältnis (Gew.-%) | | Dreiecksprüfung | Proben-Nr. |
|----|------------------------------|-----|-----------------|------------|
| | Testsubstanz | 3 | | |
| | 0 | 100 | 0 : 0 : 6 | 38 |
| | 20 | 80 | 0 : 1 : 5 | 39 |
| | 40 | 60 | 0 : 1 : 5 | 40 |
| 55 | 60 | 40 | 1 : 0 : 5 | 41 |
| | 80 | 20 | 1 : 0 : 5 | 42 |

Die Testsubstanz läßt sich in allen untersuchten Verhältnissen mit 3 mischen, wobei der Weichgriff der behandelten Tücher gleich bleibt.

Beispiel 10:

5

Abmischungen des Produktes aus der Umsetzung von Palmöl mit 15 Gew.-% Propylenoxid mit dem gleichen Weichspüler 3 wie in Beispiel 9 unterschiedlicher Zusammensetzung (konstante Gesamtkonzentration: 0,35 g pro Liter Spülflotte) behandelte Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nur mit 3 behandelt waren (konstante Konzentration: ebenfalls 0,35 g pro Liter Spülflotte). Das Ergebnis ist in Tabelle 10 zusammengefaßt:

10

Tabelle 10

15

20

| Mischungsverhältnis (Gew.-%) | | Dreiecksprüfung | Proben-Nr. |
|------------------------------|----------|-----------------|------------|
| Testsubstanz | <u>3</u> | | |
| 0 | 100 | 0 : 0 : 6 | 43 |
| 20 | 80 | 1 : 1 : 4 | 44 |
| 40 | 60 | 1 : 1 : 4 | 45 |
| 60 | 40 | 1 : 1 : 4 | 46 |
| 70 | 30 | 0 : 1 : 5 | 47 |

25

Es ist also möglich, ohne Einbuße des Weichgriffs die Menge von 3 auf 30 Gew.-% einzuschränken und die fehlende Menge mit der Testsubstanz zu ergänzen (s. Proben-Nr. 47).

Untersuchung der wiederbenetzenden Eigenschaft

30

In Anlehnung an DIN 53 924 (Steighöhenverfahren) wurden in vereinfachter Form Wiederbenetzungsversuche an Frotteegewebe durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden Frotteehandtücher nach dem in Kap. "Beschreibung der Testmethode der weichmachenden Wirkung" beschriebenen Verfahren mit den zu testenden Substanzen behandelt. Nach dem Trocknen wurden Streifen (in Querrichtung) von 30 cm Länge und 8 cm Breite geschnitten und senkrecht in ein mit 500 ml VE-Wasser gefülltes Becherglas eingehängt. Die Eintauchtiefe des Gewebes betrug 1 cm.

35

Zur besseren Kenntlichmachung der Steighöhe wurde dem Wasser 0,5 g K_2CrO_4 zugesetzt. Die Eintauchzeit betrug jeweils 5 min. Danach wurde das Wasser entfernt und die erreichte Steighöhe gemessen. Die ohne weitere Wasserzufuhr nachgezogene Steighöhe wurde nach 65 min gemessen.

In Tabelle 11 sind die ermittelten Steighöhen des mit den Proben 1 - 47 aus den Beispielen 1 - 10 behandelten Frotteegeweben aufgeführt. Es handelt sich dabei um Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

40

45

50

55

Tabelle 11: Gefundene Steighöhen des mit den Proben 1 - 47 aus den Beispielen 1 - 10 behandelten Frotteegeweben.

| Beispiel-Nr. | Proben-Nr. | Steighöhe [cm] | |
|--------------|------------|----------------|-------------|
| | | nach 5 min. | nach 65 min |
| 1 | 0-Probe | 10,2 | 18,5 |
| 10 | 1 | 10,4 | 18,9 |
| 15 | 2 | 10,0 | 18,5 |
| | 3 | 9,5 | 17,2 |
| | 4 | 9,5 | 17,8 |
| 20 | 5 | 10,4 | 19,5 |
| | 6 | 8,8 | 16,5 |
| 25 | 7 | 9,5 | 16,3 |
| | 8 | 10,5 | 17,8 |
| 30 | 9 | 10,3 | 18,4 |
| | 10 | 8,9 | 17,0 |

| | Beispiel-Nr. | Proben-Nr. | Steighöhe [cm] | |
|----|--------------|------------|----------------|--------------|
| | | | nach 5 min. | nach 65 min. |
| 5 | 3 | 11 | 9,0 | 15,9 |
| | 3 | 12 | 8,9 | 15,1 |
| 10 | 4 | 13 * | 6,9 | 12,2 |
| | 4 | 14 | 6,2 | 11,1 |
| 15 | 4 | 15 | 6,4 | 12,1 |
| | 4 | 16 | 6,8 | 12,2 |
| | 4 | 17 | 8,0 | 14,0 |
| 20 | 5 | 18 * | 6,9 | 12,2 |
| | 5 | 19 | 5,7 | 10,5 |
| 25 | 5 | 20 | 6,4 | 11,3 |
| | 5 | 21 | 6,6 | 12,3 |
| | 5 | 22 | 7,5 | 14,0 |
| 30 | 6 | 23 * | 4,8 | 8,6 |
| | 6 | 24 | 6,3 | 11,3 |
| 35 | 6 | 25 | 5,3 | 10,3 |
| | 6 | 26 | 5,5 | 10,7 |
| | 6 | 27 | 7,0 | 12,2 |
| 40 | 7 | 28 * | 4,8 | 8,6 |
| | 7 | 29 | 5,0 | 9,5 |
| 45 | 7 | 30 | 5,1 | 9,1 |
| | 7 | 31 | 4,2 | 10,5 |
| 50 | 7 | 32 | 5,5 | 11,9 |

* Vergleichsbeispiel

55

| | Beispiel-Nr. | Proben-Nr. | Steighöhe [cm] | |
|----|--------------|------------|----------------|-------------|
| | | | nach 5 min. | nach 65 min |
| 5 | 8 | 33 * | 6,0 | 10,0 |
| | 8 | 34 | 6,0 | 11,1 |
| 10 | 8 | 35 | 7,1 | 13,3 |
| | 8 | 36 | 7,4 | 13,5 |
| 15 | 8 | 37 | 8,7 | 15,5 |
| | 9 | 38 * | 3,9 | 5,3 |
| 20 | 9 | 39 | 4,2 | 5,5 |
| | 9 | 40 | 4,8 | 8,0 |
| 25 | 9 | 41 | 6,3 | 11,5 |
| | 9 | 42 | 6,8 | 11,9 |
| | 10 | 43 * | 3,9 | 5,3 |
| 30 | 10 | 44 | 4,7 | 6,8 |
| | 10 | 45 | 4,3 | 6,4 |
| 35 | 10 | 46 | 4,9 | 9,3 |
| | 10 | 47 | 5,2 | 8,8 |

40 * Vergleichsbeispiel

Erläuterung der Steighöhenenergebnisse:

45 Um die Versuchsergebnisse besser einordnen zu können, sollen zuerst die gefundenen Steighöhen der O-Probe (Frotteegewebe, nur mit dem handelsüblichen Vollwaschmittel (PERSIL, Henkel) behandelt nach 5 min.: 10,2 cm, nach 65 min.: 18,5 cm) mit denen der Proben-Nr. 13 bzw. 18 (mit reinem Esterquat behandelt, nach 5 min.: 6,9 cm, nach 65 min.: 12,2 cm), 23 bzw. 28 (mit reinem 1 behandelt, nach 5 min.: 4,8 cm, nach 65 min.: 8,6 cm), 33 (mit reinem 2 behandelt, nach 5 min.: 6,0 cm, nach 65 min.: 10,0 cm) sowie 38 bzw. 43 (mit reinem 3 behandelt, nach 5 min.: 3,9 cm, nach 65 min.: 5,3 cm) verglichen werden. Es ist eindeutig zu erkennen, daß alle untersuchten kationenaktiven stickstoffhaltigen Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten bzw. deren Fertigformulierungen signifikant niedrigere Steighöhen im Vergleich zur O-Probe bewirken, was einem stark herabgesetzten Wiederbenetzungsvermögen gleichkommt. Die alkoxylierten natürlichen Fette, Öle und deren Gemische mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden tun dies bei ähnlicher Anwendungskonzentration von 0,3 bzw. 0,4 g pro Liter Spüllotte nur in einem sehr geringen Maße oder sogar überhaupt nicht, wie beispielhaft die Proben-Nr. 2, 3, 6, 7, 10 und 11 zeigen. Mit alkoxylierten natürlichen Fetten, Ölen und deren Gemische mit freien

Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden behandeltes Frotteegewebe zeigt somit ein hervorragendes Wiederbenetzungsvermögen. Herden die alkoxylierten natürlichen Fette, Öle und deren Gemische mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden in Abmischung mit o. g. kationenaktiven stickstoffhaltigen Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten bzw. deren Fertigformulierungen eingesetzt, so zeigt sich bei Berücksichtigung der Steighöhen nach 5 und 65 min. folgendes: Keine der in den Beispielen 1 - 10 empfohlenen Abmischungen bewirkt im Vergleich zu den entsprechenden kationenaktiven Substanzen eine Verringerung der Steighöhen. Oft sogar tritt eine wesentliche Vergrößerung auf.

Patentansprüche

- 10 1. Stickstofffreie Wirkstoffkomponente für Wäscheweichspülerformulierungen bestehend aus alkoxylierten natürlichen Fetten, Ölen und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Motto- und/oder Diglyceriden.
- 15 2. Stickstofffreie Wirkstoffkomponente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Alkoxylierung der natürlichen Fette, Öle und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Motto- und/oder Diglyceriden ein oder mehrere Alkoxylierungsmittel eingesetzt werden und deren Zusatz gleichzeitig oder nacheinander erfolgt.
- 20 3. Stickstofffreie Wirkstoffkomponente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Mischungen verschiedener alkoxylierter natürlicher Fette, Öle und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Motto- und/oder Diglyceriden eingesetzt werden.
- 25 4. Stickstofffreie Wirkstoffkomponente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung verschiedener natürlicher Fette, Öle und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Motto- und/oder Diglyceriden vor der Alkoxylierung erfolgt.
- 30 5. Verwendung von alkoxylierten natürlichen Fetten, Ölen und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden nach Anspruch 1 allein als stickstofffreie Wäscheweichspülerwirkstoffkomponente oder in Abmischungen mit stickstoffhaltigen kationenaktiven Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten und gegebenenfalls Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittlern.
- 35 6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an alkoxylierten natürlichen Fetten, Ölen und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Motto- und/oder Diglyceriden 1 bis 100 %, bevorzugt 20 bis 80 %, an der gesamten Wäscheweichspülerwirkstoffmenge beträgt.
- 40 7. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als kationenaktive stickstoffhaltige Wäscheweichspülerwirkstoffkomponente N,H-Distearyl-N,N-dimethyl-ammoniumsalze, quaternierte bzw. protonierte Imidazoline, quaternierte Fettsäureester des Triethanolamins sowie 2,3-Dihydroxypropyl-1-trimethylammoniumsalz-Derivate bzw. deren Mischungen eingesetzt werden.
- 45 8. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an kationenaktiven stickstoffhaltigen Wäscheweichspülerwirkstoffen und deren Mischungen untereinander 0 bis 99 %, bevorzugt 20 bis 80 %, an der gesamten Wäscheweichspülerwirkstoffmenge beträgt.
- 50 9. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittler anionische Tenside, nichtionische Tenside, kationische Tenside, Lösemittel, Ampholyte, Betaine, Metallseifen oder deren Mischungen eingesetzt werden.
- 55

10. Verwendung nach den Ansprüchen 5 und 9,

dadurch gekennzeichnet,

daß als Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittler Alkylpolyglykoside, alkoxylierte natürliche Fette, Öle und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden eingesetzt werden.

5

11. Verwendung nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Verhältnis von Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittlern zu der gesamten Wä-
scheweichspülerwirkstoffmenge 0 bis 10 : 1 beträgt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 7323

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5) |
| X | EP-A-0 094 655 (HOECHST AG.) * Seite 3, Zeile 17 - Zeile 28; Ansprüche; Beispiele 1,2,5 * --- | 1-11 | C11D3/00 C11D1/74 C11D1/835 C11D10/04 |
| X | EP-A-0 031 310 (BEROL KEMI AB) * Seite 3, Zeile 28 - Zeile 29; Ansprüche * --- | 1-4 | |
| X | FR-A-912 981 (CIBA) * Seite 1, linke Spalte, Zeile 11 - Zeile 20 * * Seite 1, rechte Spalte, Zeile 57 - Seite 2, linke Spalte, Zeile 13; Ansprüche * --- | 1-4 | |
| X | EP-A-0 112 719 (UNILEVER) * Seite 3, Zeile 4 - Zeile 18 * * Seite 7, Zeile 6 - Zeile 14; Ansprüche; Beispiele 8,9,14,15 * --- | 1-11 | |
| A | US-A-2 695 909 (ALVIN HOWARD SMITH) * Ansprüche * ----- | 1 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5) C11D |
| Recherchenamt DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 27 AUGUST 1993 | Prüfer BLAS V. |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | |

EPO FORM 103 (01.01.1993)